

**CURABLE COMPOSITION****Publication number:** JP9194728**Publication date:** 1997-07-29**Inventor:** YAMAMOTO HIROTSUGU; WATABE TAKASHI; DOI TAKAO**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- International:** C08L71/02; C08K5/5415; C08L71/00; C08L83/04; C08L83/12; C08K5/00; C08L71/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L83/04; C08L71/02; C08L83/12**- European:****Application number:** JP19960006165 19960117**Priority number(s):** JP19960006165 19960117**Report a data error here****Abstract of JP9194728**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curable composition curable in the presence of moisture, excellent in water resistance, comprising a specific organic polymer, hydrolyzable silicon compound(s) and a curing catalyst. **SOLUTION:** This curable composition comprises (A) 100 pts.wt. of an organic polymer derived from (ii) a hydroxyl-bearing polyoxyalkylene polymer formed by addition polymerization of an alkylene oxide to an initiator using (i) a multiple metal cyanide complex as catalyst, bearing a hydrolyzable silicon group of formula I [R is a divalent organic group; R<1> is a 1-20C (non)substituted monovalent hydrocarbon; X is OH or a hydrolyzable group; (a) is 1-3] and <=50ppm in the total ionic impurities content, (B) 1-20 pts.wt. of at least one kind of (non)substituted hydrolyzable silicon compound of formula II (X1 is the same as X; R<3> is H or a 1-30C organic group; (n) is 0-3), and (C) 0.1-10 pts.wt. of a curing catalyst.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194728

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08L 71/02

C08L 83/12

(21)Application number : 08-006165

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROTSUGU  
WATABE TAKASHI  
DOI TAKAO

## (54) CURABLE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition curable in the presence of moisture, excellent in water resistance, comprising a specific organic polymer, hydrolyzable silicon compound(s) and a curing catalyst.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) 100 pts.wt. of an organic polymer derived from (ii) a hydroxyl-bearing polyoxyalkylene polymer formed by addition polymerization of an alkylene oxide to an initiator using (i) a multiple metal cyanide complex as catalyst, bearing a hydrolyzable silicon group of formula I [R is a divalent organic group; R1 is a 1-20C (non)substituted monovalent hydrocarbon; X is OH or a hydrolyzable group; (a) is 1-3] and ≤50ppm in the total ionic impurities content, (B) 1-20 pts.wt. of at least one kind of (non)substituted hydrolyzable silicon compound of formula II (X1 is the same as X; R3 is H or a 1-30C organic group; (n) is 0-3), and (C) 0.1-10 pts.wt. of a curing catalyst.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

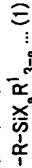
[Claim(s)]

[Claim 1] A hardenability constituent which carries out 0.1-10 weight-section content of 1-20 weight section and the curing catalyst (F) for one or more sorts of substitution expressed with a formula (4) to the following organic polymer (A) and its 100 weight sections, or an unsubstituted hydrolytic silicon compound (E).



$X^1$  shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis among a formula (4),  $R^3$  shows an organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-30, and n shows an integer of 0-3.

(Organic polymer) It is derived from a hydroxyl group content polyoxyalkylene polymer (C) produced by polymerizing alkylene oxide in an initiator by making a composite metal cyanide complex (B) into a catalyst. An organic polymer (A) whose total amount of an ionic impurity it has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1), and is 50 ppm or less.



A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a of R are the integers of 1-3 among a formula (1) a divalent organic group, a hydrocarbon group univalent [ substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted ] in  $R^1$ , and X.

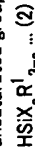
[Claim 2] A hardenability constituent of claim 1 whose  $R^3$  is the hydrocarbon group replaced by amino group and/or an epoxy group.

[Claim 3] A hardenability constituent of claim 1 which is a silicon compound in which a hydrolytic silicon compound (E) has three methoxy groups.

[Claim 4] A hardenability constituent of either of claims 1-3 whose ionic impurities are metallic compounds resulting from (a) composite metal cyanide complex (B), and/or an ionic impurity containing the (b) alkali metal compound.

[Claim 5] An organic polymer (A) an ionic impurity contained in a polymer (C). After an ionic impurity contained in a polymer (C) by removing this salt from a polymer (C) after considering it to a polymer (C) as an insoluble salt intrinsically shall be 50 ppm or less, A hardenability constituent of either of claims 1-4 which is an organic polymer produced by introducing a hydrolytic silicon group into a polymer (C).

[Claim 6] An organic polymer (A) an ionic impurity contained in a terminal unsaturated group introduction thing (D) of a polymer (C). After an ionic impurity contained in a terminal unsaturated group introduction thing (D) by removing this salt from a terminal unsaturated group introduction thing (D) after considering it in a terminal unsaturated group introduction thing (D) as an insoluble salt intrinsically shall be 50 ppm or less, A hardenability constituent of either of claims 1-4 which is an organic polymer obtained by making it react to a silicon hydride compound expressed with a terminal unsaturated group introduction thing (D) and a formula (2).



A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a are the integers of 1-3 among a formula (2) a hydrocarbon group univalent [ substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted ] in  $R^1$ , and X.

[Claim 7] A hardenability constituent of either of claims 1-6 whose hydroxyl value conversion

molecular weights of a polymer (C) are 5000-30000.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

- [0001]  
[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent hardened under hygroscopic-surface-moisture existence.
- [0002]  
[Description of the Prior Art]. The example of conventional some is known as polyether which has a hydrolytic silicon group which forms a siloxane bond by hydrolysis, and can carry out the amount of polymers, or can construct a bridge. (For example, JP.3-47825.A, JP.3-72527.A, JP.3-79827.A, JP.46-30711.B, JP.45-36319.B, JP.46-17553.B).
- [0003] In order that these polyether may take the process made to react to an organic halogenated compound etc. under alkali conditions as manufacturing conditions, a salt carries out a byproduction and removal of that is needed. As alkali, when alkali metal compounds, such as an alkaline metal, alkali metal hydroxide, and an alkaline metal hydride, are used, for example, this alkalinity also needs to be removed of the above-mentioned reaction.
- [0004] The removal method of the ionicity ingredient originating in such salinity or alkalinity is proposed (for example, JP.61-29371.B).
- [0005] On the other hand, adding a hydrolytic silicon compound is performed for adhesive grant of a hardenability constituent.
- [0006]  
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the polyoxoalkylene which has a hydroxyl group at the end which is a raw material of the polyether which has a hydrolytic silicon group carries out addition condensation of the alkylene oxide to an initiator and is manufactured under catalyst existence, generally, in recent years, it became possible industrially to use metallic compounds other than an alkali metal compound as a polymerization catalyst of this alkylene oxide.
- [0007] Since the polyether which has this hydrolytic silicon group had a high average molecular weight and molecular weight distribution was narrow, while it excelled in hardenability, when a hydrolytic silicon compound was added, it turned out that it is in the tendency for a water resisting property to get worse.
- [0008]  
[Means for Solving the Problem] A decomposition product of a metal catalyst at the time of raw material polyoxoalkylene manufacture remained, and artificers found out that this specific impurity had an adverse effect on the physical properties of a hardenability constituent manufactured using polyether which has a hydrolytic silicon group, or its cured body.
- [0009] It is this invention, i.e., the following invention.
- [0010] A hardenability constituent which carries out 0.1-10 weight-section content of 1 - 20 weight section and the curing catalyst (F) for one or more sorts of substitution expressed with a formula (4) to the following organic polymer (A) and its 100 weight sections, or an unsubstituted hydrolytic silicon compound (E).
- [0011]  $R^3 SiX^1_{4-n}$  ... (4)
- X<sup>1</sup> shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis among a formula (4), R<sup>3</sup> shows an organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-30, and n shows an integer of 0-3.
- [0012] (Organic polymer) It is derived from a hydroxyl group content polyoxoalkylene polymer (C)

produced by polymerizing alkylene oxide in an initiator by making a composite metal cyanide complex (B) into a catalyst. An organic polymer (A) whose total amount of an ionic impurity it has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1), and is 50 ppm or less.

[0013]  $R-SiX^1_{3-a}$  ... (1)

A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a of R are the integers of 1-3 among a formula (1) a divalent organic group, a hydrocarbon group univalent [ substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted ] in R<sup>1</sup>, and X.

[0014]

[Embodiment of the Invention] An organic polymer (A) is derived from the hydroxyl group content polyoxoalkylene polymer (C) produced by polymerizing alkylene oxide in an initiator by making a composite metal cyanide complex (B) into a catalyst.

[0015] By using a composite metal cyanide complex (B), using the conventional alkaline metal catalyst  $M_n/M_n$  is [ rather than ] small and the hydroxyl group content polyoxoalkylene polymer (C) of hypoviscosity can be obtained more in the amount of polymers.

[0016] The complex which uses zinchexacyano cobaltate as the main ingredients as a composite metal cyanide complex (B) is preferred, and the ether and/or especially an alcoholic complex are preferred. The presentation can use what is intrinsically indicated to JP.46-27250.B. As ether, ethyleneglycol dimethyl ether (glyme), diethylene glycol dimethyl ether (jig lime), etc. are preferred, and especially glyme is preferred from the handling at the time of manufacture of a complex. As alcohol, t-butanol is preferred.

[0017] The compound which has 2-10 active hydrogen as an initiator is preferred, a polyhydroxy compound is preferred, and the polyhydroxy compound which has 2-4 hydroxyl groups especially is preferred 2-8 pieces. Specifically Ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-butanediol, There is polyol of low molecular weight from the object produced by making alkylene oxide react to 1,6-hexanediol, glycerin, trimethylolpropane, pentaerythritol, diglycerol, a shock sirloin, and these. One-sort single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as these. An unsaturation group content mono- hydroxy compound like allyl alcohol can also be used.

[0018] The total amount of an ionic impurity of the organic polymer (A) of this invention is 50 ppm or less. This invention is suitable when especially an ionic impurity is an ionic impurity containing the metallic compounds and/or the alkali metal compound resulting from a composite metal cyanide complex (B). It is preferred that ionic impurities are 30 ppm or less and 20 more ppm or less.

[0019] By reducing such metal impurity quantity, the storage stability of an organic polymer (A) and the hardenability constituent of this invention is improved more, and also the hardenability which was excellent in order not to bar an operation of a curing catalyst is acquired.

[0020] Following (I) - the method of (III) are mentioned as the reducing method. (I) Especially since a method can reduce an ionic impurity effectively and economically, it is desirable.

[0021] (I) How to remove this salt from a polymer after making into an insoluble salt intrinsically the ionic impurity contained in a polymer to a polymer. After adding the Nonion system surface-active agent [ the compound, the water, and if needed ] which specifically react to an ionic impurity and can form an insoluble salt to a polymer intrinsically, by drying, a salt is deposited and there is a method of next removing this salt. As a compound which can form a salt, chloride, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, pyrophoric acid, disodium dihydrogen pyrophosphate, etc. are preferred. The deposited salt is removable by filtration operation, adsorbing operation, etc.

[0022] (II) How to make an anion exchange resin and/or cation exchange resin contact, and to remove an ionic impurity after adding a solvent to a polymer.

[0023] To a buffer for pH and arbitration, by ammonia and a chelating agent (III) After processing, A method of removing the metallic compounds which originate in a composite metal cyanide complex (B) after adding the method and fatty alcohol from which the metallic compounds resulting from a composite metal cyanide complex (B) are removed, and a chelating agent. A method of removing the metallic compounds which originate in a composite metal cyanide complex (B) after processing with an oxidizer.

[0024] With the ionic impurity as used in the field of this invention, originate in a composite metal cyanide complex (B). A cation and anions, such as zinc ion, cobalt ion, cyanide ion, and a chloride ion;

Mix as an impurity at the process of manufacturing an organic polymer (A). Sodium ion, alkali metal ion like potassium ion, carboxylate ion that polyoxyalkylene generated in response to oxidation at the process of manufacturing a halogen ion; organicity polymer (A); An organic polymer (A) at the process to manufacture An ester bond. All the anions, such as catalyst metal salt added when making carbonate combination etc. form, and cations are included.

[0025]As for an organic polymer (A), what replaced the hydrogen atom in the hydroxyl group of a hydroxyl group content polyoxyalkylene polymer (C) by the formula (1) is preferred.

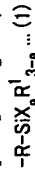
[0026]As for the number of the hydroxyl groups per molecule of the polyoxyalkylene polymer (C) used for this invention, it is preferred that they are 2-10 pieces. It is especially preferred from the balance of physical properties, such as viscosity, intensity, and elongation, that they are especially 2-4 pieces 2-8 pieces.

[0027]Desirable polymers (C) are polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, and polyoxypropylene tetraol. When using for the method of the following (b) or (\*\*), unsaturation group end polyoxyalkylene monomers, such as polyoxypropylene glycol monoallyl ether, can also be used.

[0028]The thing of 5000-30000 has a preferred hydroxyl value conversion molecular weight, and polyoxyalkylene polymers (C) are 8000-30000 more preferably.

[0029]In this invention, a hydroxyl value conversion molecular weight means the molecular weight calculated by the product of the functional group number of an initiator, and the molecular weight per hydroxyl group of polyoxyalkylene of a polymer used when manufacturing the polyoxyalkylene polymer (C) containing terminal hydroxyl groups.

[0030]An organic polymer (A) has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1).



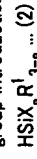
A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a of R are the integers of 1-3 among a formula (1) a divalent organic group, a hydrocarbon group univalent [ the substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted ] in R<sup>1</sup>, and X.

[0031]R in a formula (1) is a divalent organic group. R<sup>1</sup> is a univalent hydrocarbon group the substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, and is a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, and a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, etc. especially preferably.

[0032]X is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and is a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, and a hydride group as a hydrolytic basis, for example. As for especially the carbon number of the hydrolytic basis which has a carbon atom among these, four or less are [ six or less ] preferred. As desirable X, a with a carbon number of four or less lower alkoxy group especially a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, etc. can be illustrated, a is an integer of 1-3 and 2 or 3 is preferred.

[0033]Next, the manufacturing method of an organic polymer (A) is explained. The organic polymer (A) in this invention can introduce a hydrolytic silicon group into the end of a hydroxyl group content polyoxyalkylene polymer (C) by a method which is stated to the following (\*\*) - (\*\*). Such a compound is liquefied at a room temperature, and when a cured body holds pliability and uses for a sealing material, adhesives, etc. also at low temperature comparatively, it is provided with the desirable characteristic.

[0034](\*\*) A method to which the silicon hydride compound expressed with the terminal unsaturated group introduction thing (D) and formula (2) of a polymer (C) is made to react



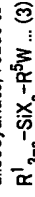
However, R<sup>1</sup> in formula (2), X, and a are the same as the above.

[0035]As a method of obtaining the terminal unsaturated group introduction thing (D) of a polymer (C). After setting terminal hydroxyl groups OH of a polymer (C) to OM (M is an alkaline metal). There is the method of making the compound which has a functional group which can react to the method or unsaturation group, and hydroxyl group which are made to react to unsaturation group content halogenated hydrocarbon, such as an alkyl chloride, react to a polymer (C), and combining by the ester bond, a urethane bond, carbonate combination, etc. When polymerizing alkylene oxide in manufacture of a polymer (C). It is obtained also by using a terminal unsaturated group content mono- hydroxy compound as the method of introducing an unsaturated group into a side chain, or an initiator by

carrying out copolymerization of the unsaturation group content alkylene oxide, such as allyl glycidyl ether.

[0036](\*\*) How to make a polymer (C) react to the compound which has a hydrolytic silicon group expressed with an isocyanate group and a formula (1).

[0037](\*\*) A method to which W basis of the silicon compound expressed with a formula (3) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to a polymer (C) and considering it as an isocyanate group end.



however, R<sup>1</sup> in formula (3), X, and a -- the above -- the same -- an organic group divalent in R<sup>5</sup> and W are the active hydrogen containing groups chosen from the hydroxyl group, the carboxyl group, the sulphydryl group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class).

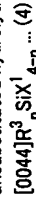
[0038](\*\*) A method to which the unsaturation group of the terminal unsaturated group introduction thing (D) of a polymer (C) and the sulphydryl group of a silicon compound expressed with the formula (3) whose W is a sulphydryl group are made to react.

[0039]As for removal of an ionic impurity, it is preferred to carry out in the suitable stages before making each silicon compound react in the all directions method of the above-mentioned (b) - (\*\*), and it sets the total amount to 50 ppm or less. The method of the following (\*\*) or (\*\*) is preferred. [0040](\*\*) After making into an insoluble salt intrinsically the ionic impurity contained in a polymer (C) to a polymer (C). After the ionic impurity contained in a polymer (C) by removing this salt from a polymer (C) shall be 50 ppm or less, a hydrolytic silicon group is introduced into a polymer (C), and it is considered as an organic polymer (A).

[0041](\*\*) The ionic impurity contained in the terminal unsaturated group introduction thing (D) of a polymer (C). After the ionic impurity contained in a terminal unsaturated group introduction thing (D) by removing this salt from a terminal unsaturated group introduction thing (D) after considering it in a terminal unsaturated group introduction thing (D) as an insoluble salt intrinsically shall be 50 ppm or less. It is made to react to the silicon hydride compound expressed with a terminal unsaturated group introduction thing (D) and a formula (2), and is considered as an organic polymer (A).

[0042]The molecular weight of the organic polymer (A) in this invention is computed based on the hydroxyl value conversion value molecular weight of the polymer (C) which is a raw material. As for this molecular weight, 5000-30000 are preferred. If elongation will become hard low in a cured body if lower than 5000, and 30000 is exceeded, the pliability and elongation of a cured body are satisfactory, but the viscosity of the polymer itself [ this ] becomes remarkably high, and practicality becomes low. Especially 8000-30000 are preferred.

[0043]One or more sorts of the substitution expressed with a formula (4) in this invention or an unsubstituted hydrolytic silicon compound (E) are used.



X<sup>1</sup> shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis among a formula (4), R<sup>3</sup> shows the organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-30, and n shows the integer of 0-3.

[0045]As X<sup>1</sup>, hydrolytic bases, such as a hydroxyl group or a halogen atom, an alkoxy group, a hydroxyl group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulphydryl group, and an alkenyloxy group, are mentioned

[0046]An alkoxy group of X<sup>1</sup> is preferred from the point that especially reactivity and handling are easy. Especially preferably, since reactivity is high, a hydrolytic basis has a methoxy group or a preferred ethoxy basis, and it is preferred that two or more of these bases are attached to one silicon atom three or more pieces still more preferably.

[0047]As n, 1 or 2, especially 1 are preferred. That is, especially the silicon compound that has three methoxy groups as a hydrolytic silicon compound (E) is preferred.

[0048]R<sup>3</sup> is an organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-30. It is preferred that it is hydrocarbon groups, such as an alkyl group and an alkenyl group, as an organic group, or is the hydrocarbon group replaced by the functional group chosen from an amino group, an epoxy group, an methacrylic group, an acrylic group, a carboxyl group, and a sulphydryl group. It is preferred that it is the hydrocarbon group replaced especially by an amino group and/or an epoxy group. Specifically, the following compound is mentioned.

[0049]Hydro-silane compounds, such as trimethoxysilane, dimethoxymethylsilane, and triethoxysilane.

[0050]Methylsilicate, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, butyltrimethoxysilane, Octyl trimethoxysilane, dodecyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diethyldimethoxysilane. The silane compound which has alkyl groups, such as diethyldimethoxysilane, dibutyl dimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, triethyldimethoxysilane, triethylethoxysilane, and triphenylmethoxysilane.

[0051]Vinyl silane compounds, such as vinyltrimethoxysilane and vinylmethyldimethoxysilane.

[0052]Acrylic (meta) silane compounds, such as gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-acryloyloxypropyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, and gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane.

[0053]gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, Amino group content silane compounds, such as gamma-ureido propyl triethoxysilane, N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, and gamma-anilino propyltrimethoxysilane.

[0054]Mercapto silane compounds, such as gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, and gamma-mercaptopropylmethyl diethoxysilane.

[0055]Gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, gamma-glycidoxypoly methyl dimethoxysilane, Epoxy silane, such as gamma-GURISODOKI Cipro pill triethoxysilane : beta-carboxyethyl triethoxysilane, Carboxy silane compounds, such as beta-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy) Slang and N-beta-(N-carboxyl methylamino ethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane.

[0056]R<sup>3</sup> An amino group, an epoxy group, an methacrylic group. The reactant of the hydrolytic silicon compound (E) which is a reactant of the compound expressed with the formula (4) which is an organic group containing the functional group chosen from an acrylic group and a sulfinyl group, and the compound by which R<sup>3</sup> is expressed with the formula (4) which is an organic group containing this functional group and a reactant basis can also be used.

[0057]As an example of this reactant, the reactant of an amino group content silane compound and an epoxy silane compound. The reactant of an amino group content silane compound and an acrylic (meta) silane compound. The reactant of an epoxysilane compound and an mercapto silane compound, the reactant of mercapto silane compounds, etc. are mentioned, and these reactants are easily obtained by mixing the silane compound concerned and agitating in a room temperature -180 \*\* temperature requirement for 1 to 8 hours.

[0058]The resultant of a desirable hydrolytic silicon compound (E) Methyl trimethoxysilane, Methyl alkylsilicate, gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, The reactant of gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane and gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, There are a reactant of N-(beta-aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane and gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, etc.

[0059]The amount of the silicon compound (E) used is 1 - 20 weight section to 100 weight sections of the following organic polymer (A), and especially its 1 - 10 weight section is preferred.

[0060]The constituent of this invention may contain a bulking agent, a reinforcing agent, a dripping stop agent, an adherence agent, etc. As for especially the amount of the bulking agent used, 50 to 250 % of the weight is preferred zero to 1000% of the weight to an organic polymer (A). The following are mentioned as an example of a bulking agent. These bulking agents may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0061]Calcium carbonate, fumes silica, sedimentation nature silica, a silicio acid anhydride, hydrous silicio acids, and carbon black, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, Bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, a milt balloon, wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and the blacking wash farina — rubbing — fibrous fillers, such as powder state bulking agents, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder, asbestos, glass fiber, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene

fiber.

[0062]As paints, an inorganic pigment and copper phthalocyanine blue, such as iron oxide, chrome oxide, and titanium oxide, Organic colors, such as Phthalocyanine Green; as a dripping stop agent, an aminosilane, epoxysilane, etc. are mentioned as: adherence agents, such as organic acid processing calcium carbonate, hydrogenation castor oil, calcium stearate, zinc stearate, and impalpable powder silica.

[0063]A plasticizer can be used in this invention. Can use a publicly known plasticizer and specifically Diocetyl phthalate, dibutyl phthalate, Phthalic ester, such as phthalic acid butyl; Dioctyl adipate, succinic acid isodocetyl, Glycol ester, such as aliphatic-carboxylic-acid ester, pentaerythritol ester, such as dibutyl sebacate and butyl oleate; Triocetyl phosphate, Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate; epoxy plasticizer; chlorinated paraffins, such as epoxidized soybean oil and epoxy stearic acid benzyl, etc. can be independent, or can use it with two or more sorts of mixtures.

[0064]The constituent of this invention can contain still more publicly known various additive agents etc. As an additive agent, adhesion grant agents, such as phenol resin and an epoxy resin, various kinds of antiaging agents, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be used.

[0065]At a room temperature, the room-temperature-curing nature constituent of this invention is hardened under hygroscopic-surface-moisture existence, and can be especially used as the object for elastic sealant, and an object for adhesives.

[0066]

[Example]

(Composition of polymer) The glycerin propylene oxide addition of the molecular weight 1000 was used as the initiator, and polyoxypropylene triol of hydroxyl value 10.0 mgOH/g was obtained by making a zinhexacyano cobaltate glyme complex into a catalyst. This thing was made to react to an alkyl chloride under alkali existence, terminal hydroxyl groups was changed into the allyloxy group, and polymer containing impurities, such as a metal ion, was obtained.

[0067](Refining A of polymer) The polyoxypropylene polymer 5g, the water 50g, and the disodium dihydrogen pyrophosphate 10g of the molecular weight 10000 to which 10% of the end was made to carry out block polymerization of the ethylene oxide were added to 1 kg of polymer containing impurities, such as a metal ion, and it agitated at 90 \*\* for 1 hour. Then, after distilling off water under 90 \*\* and decompression, 10g of KYOU words 600 (synthetic magnesia silicate, product made from harmony chemicals) were added, after carrying out decompression drying at 90 \*\* for 1 hour, 2 l. of hexane was added, polymer was dissolved, and the impurity was filtered and removed using the filter paper. It distilled off under decompression of hexane after that, and the refining polymer A1 was obtained.

[0068](Refining I of polymer) The refining polymer A2 was obtained completely like (refining A of polymer) except having added the disodium dihydrogen pyrophosphate 1g.

[0069](Example 1 of manufacture of polymer) The polymer P1 which carries out the addition reaction of the methyl dimethoxysilane to the obtained polymer A1 by making chloroplatinic acid into a catalyst, and has a hydrolytic silicon group of 0.17 mmol/g at the end was obtained (refining A of polymer). The content of the ionic impurity contained in this thing is shown in Table 1.

[0070](Example 2 of manufacture of polymer) The polymer P2 which carries out the addition reaction of the methyl dimethoxysilane to the obtained polymer A2 by making chloroplatinic acid into a catalyst, and has a hydrolytic silicon group of 0.16 mmol/g at the end was obtained (refining I of polymer). The content of the ionic impurity contained in this thing is shown in Table 1.

[0071](An example and a comparative example) As opposed to 100 weight sections of the organic polymer P1 or P2, Colloid calcium carbonate 75 weight section, heavy-calcium-carbonate 75 weight section, dioctyl phthalate 50 weight section, Fatty acid AMAIDO 3 weight section, titanium oxide 20 weight section, benzotriazol system ultraviolet ray absorbent 0.5 weight section, and phenolic antioxidant 1 weight section are added. After kneading using the planetary mixer and drying at 100 \*\*, it cooled at 40 \*\*, the silane compound and tin compound which are shown in a table were added, and the constituent was obtained.

[0072]This constituent was applied to 2.5 cm long, 2.5 cm wide, and a 1.5-cm-thick plywood at 1 cm long, the side of 2.5 cm, and 1 mm in thickness, it was recuperated for two weeks under 20 \*\* and 65% humidity, the specimen according to JIS K6852 was produced, and the compression shear test was done.

[0073]The compression shear test of what neglected the still more nearly same specimen for one week to underwater [ 20 \*\* ], was taken out from water and neglected under 25 \*\* and 50% humidity for 24 hours was done.

[0074]In this compression shear test, as for evaluation of a fracture state, the rate of cohesive failure of the glue line made [ not less than 70% of thing ] x \*\* and 20% or less of thing for O, and less than 70% not less than 20% of thing. These results are shown in Table 2.

[0075]In [ as shown in an example ] the combination of P1 and the hydrolytic silane compound of a low ionic impurity, An early adhesive property is high and the adhesive fall after a water resistant test of especially the constituent that consists of same combination using P2 containing an ionic impurity that shows after a water resistant test to a comparative example to the adhesive property being maintained considerably is remarkable.

[0076]

[Table 1]

	P 1	P 2
Znイオン量 (ppm)	2以下	9
Coイオン量 (ppm)	2以下	27
Naイオン量 (ppm)	3	49
Clイオン量 (ppm)	7	6

[0077]

[Table 2]

KBM1003	ビニルトリエトキシシラン
KBM 603	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
KBM 602	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
KBM 903	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
KBM 403	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
KBM 503	γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン
U-220	ビスアセチルアセトナート塩
#918	ジブチル錫オキシドとフタル酸ジオクタールの反応物

[0078]

[Table 3]

	実施例			
	1	2	3	4
有機型合体系	100	100	100	100
シラン化合物				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM603			1	
無機化合物				
U220	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	10.1	11.2	7.4	10.3
変位量 (mm)	4.3	4.9	8.3	3.5
破壊状態	○	○	○	○
耐水後接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	8.3	10.6	6.4	7.6
変位量 (mm)	3.2	4.5	5.5	2.1
破壊状態	△	○	△	×

[0079]

[Table 4]

	実施例			
	5	6	7	8
有機重合体 P 1	100	100	100	100
シラン化合物				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
縮合化合物 #918	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	14.1	15.6	10.2	11.3
変位量 (mm)	2.3	2.9	4.4	2.1
破壊状態	○	○	○	○
耐水後接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	9.4	13.6	7.4	6.6
変位量 (mm)	1.9	2.5	2.7	1.3
破壊状態	△	○	×	×

[0080]  
[Table 5]

	比較例			
	1	2	3	4
有機重合体 P 2	100	100	100	100
加水分解性シラン				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
縮合化合物 U220	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	7.3	10.2	9.4	7.9
変位量 (mm)	3.2	4.4	5.3	6.1
破壊状態	○	○	△	△
耐水後接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.3	4.6	1.4	1.6
変位量 (mm)	0.3	1.2	0.4	0.4
破壊状態	×	×	×	×

[0081]  
[Table 6]



	比較例			
	5	6	7	8
有機重合体 P 2	100	100	100	100
加水分解性シラン				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
銅系化合物 #918	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	12.3	14.3	10.1	9.3
変位量 (mm)	2.7	2.8	3.9	3.0
破壊状態	○	○	△	○
耐水後接着性				
接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.3	0.1	0.1
変位量 (mm)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)
破壊状態	×	×	×	×

[0082]  
[Effect of the Invention]The hardenability constituent of this invention is excellent in a water  
resisting property.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 3rd classification of the part III gate

[Publication date] March 13 (2001.3.13), Heisei 13

[Publication No.] JP.9-194728.A

[Date of Publication] July 29, Heisei 9 (1997.7.29)

[Annual volume number] Publication of patent applications 9-1948

[Application number] Japanese Patent Application No. 8-6165

[The 7th edition of International Patent Classification]

COBL 83/04 LRY

71/02 LOC

83/12 LRU

[F]

COBL 83/04 LRY

71/02 LOC

83/12 LRU

[Written amendment]

[Filing date] November 1, Heisei 11 (1999.11.1)

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] A hardenability constituent which carries out 0.1-10 weight-section content of 1-20 weight section and the curing catalyst (F) for one or more sorts of substitution expressed with a formula (4) to the following organic polymer (A) and its 100 weight sections, or an unsubstituted hydrolytic silicon compound (E).

$R^3 \text{SiX}^1_{4-n} \dots (4)$

$X^1$  shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis among a formula (4),  $R^3$  shows an organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-30, and n shows an integer of 0-3.

(Organic polymer) It is derived from a hydroxyl group content polyoxyalkylene polymer (C) produced by polymerizing alkylene oxide in an initiator by making a composite metal cyanide complex (B) into a catalyst. An organic polymer (A) whose total amount of an ionic impurity it has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1), and is 50 ppm or less.

$-R-SiX^1_g R^1_{3-a} \dots (1)$

A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a of R are the integers of 1-3 among a formula (1) a divalent organic group, a hydrocarbon group univalent [ substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted ] in  $R^1$ , and X.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 whose ionic impurities are metallo compounds resulting from (a) composite metal cyanide complex (B), and/or an ionic impurity containing the (b) alkali metal compound.

[Claim 3] An organic polymer (A) an ionic impurity contained in a polymer (C). After an ionic impurity contained in a polymer (C) by removing this salt from a polymer (C) after considering it to a polymer (C) as an insoluble salt intrinsically shall be 50 ppm or less. The hardenability constituent according to claim 1 or 2 which is an organic polymer produced by introducing a hydrolytic silicon group into a polymer (C).

[Claim 4] An organic polymer (A) an ionic impurity contained in a terminal unsaturated group introduction thing (D) of a polymer (C). After an ionic impurity contained in a terminal unsaturated group introduction thing (D) by removing this salt from a terminal unsaturated group introduction thing (D) after considering it in a terminal unsaturated group introduction thing (D) as an insoluble salt intrinsically shall be 50 ppm or less. The hardenability constituent according to claim 1 or 2 which is an organic polymer obtained by making it react to a silicon hydride compound expressed with a terminal unsaturated group introduction thing (D) and a formula (2).

$HSiX^1_g R^1_{3-a} \dots (2)$

A hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a are the integers of 1-3 among a formula (2) a hydrocarbon group univalent [ substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted ] in  $R^1$ , and X.

[The amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0002

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0002]

[Description of the Prior Art]. The example of conventional some is known as polyether which has a hydrolytic silicon group which forms a siloxane bond by hydrolysis, and can carry out polymers quantification, or can construct a bridge. (For example, JP.3-47825A, JP.3-72527A, JP.3-79627A, JP.46-30711B, JP.45-36319B, JP.46-17553B).

[Amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0045

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0045] As  $X^1$ , hydrolytic bases, such as a hydroxyl group or a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulphydryl group, and an alkenyloxy group, are mentioned.

[Amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0046

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0046]  $X^1$  has a preferred alkoxy group from the point that especially reactivity and handling are easy. Especially preferably, since reactivity is high, a hydrolytic basis has a methoxy group or a preferred ethoxy basis, and it is preferred that two or more of these bases are attached to one silicon atom three or more pieces still more preferably.

[Amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0055

[Method of Amendment] Change

## [Proposed Amendment]

[0055]Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, Epoxysilane, such as gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, beta-carboxyethyl triethoxysilane, Carboxy silane compounds, such as beta-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silane and N-beta-(N-carboxyl methylamino ethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane.

## [Amendment 6]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0056

[Method of Amendment]Deletion

## [Amendment 7]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0057

[Method of Amendment]Deletion

## [Amendment 8]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0058

[Method of Amendment]Deletion

## [Amendment 9]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0061

[Method of Amendment]Change

## [Proposed Amendment]

[0061]Calcium carbonate, fumes silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and carbon black, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, Bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, a mill balloon, wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and the blacking wash farina -- rubbing -- fibrous fillers, such as powder state bulking agents, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder, glass fiber, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene fiber.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194728

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Y		C 0 8 L 83/04	L R Y
71/02	L Q C		71/02	L Q C
83/12	L R U		83/12	L R U

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-6165	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月17日	(72) 発明者	山本 博嗣 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

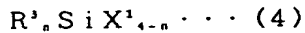
(57) 【要約】

【課題】耐水性に優れる硬化性組成物の提供。

【解決手段】複合金属シアン化物錯体 (B) を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (C) から誘導される、加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体 (A)、置換または非置換の加水分解性シリコン化合物 (E) および硬化触媒 (F) を含有する硬化性組成物。

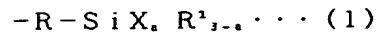
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の有機重合体(A)、その100重量部に対し式(4)で表される置換もしくは非置換の加水分解性シリコン化合物(E)の1種以上を1~20重量部および硬化触媒(F)を0.1~10重量部含有してなる硬化性組成物。



式(4)中、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~30の有機基を示し、 $n$ は0~3の整数を示す。

(有機重合体)複合金属シアン化物錯体(B)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)から誘導され、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体(A)。



式(1)中、 $R$ は2価の有機基、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$ は水酸基または加水分解性基、 $a$ は1~3の整数である。

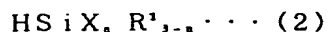
【請求項2】 $R^1$ が、アミノ基および/またはエポキシ基で置換された炭化水素基である、請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】加水分解性シリコン化合物(E)がメトキシ基を3個有するシリコン化合物である、請求項1の硬化性組成物。

【請求項4】イオン性不純物が、(a)複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物、および/または、(b)アルカリ金属化合物、を含むイオン性不純物である、請求項1~3のいずれかの硬化性組成物。

【請求項5】有機重合体(A)が、重合体(C)に含有されるイオン性不純物を、重合体(C)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体(C)より除去することにより重合体(C)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、重合体(C)に加水分解性ケイ素基を導入して得られる有機重合体である、請求項1~4のいずれかの硬化性組成物。

【請求項6】有機重合体(A)が、重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を、末端不飽和基導入物(D)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を末端不飽和基導入物(D)より除去することにより末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、末端不飽和基導入物(D)と式(2)で表される水素化ケイ素化合物と反応させることにより得られる有機重合体である、請求項1~4のいずれかの硬化性組成物。



式(2)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$ は水酸基または加水分解性基、 $a$ は1~3の整数である。

【請求項7】重合体(C)の水酸基価換算分子量が5000~30000である、請求項1~6のいずれかの硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】加水分解によりシロキサン結合を形成

し、高分子量しうるまたは架橋しうる加水分解性ケイ素基を有するポリエーテルとしては従来いくつかの例が知られている(たとえば、特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553)。

【0003】これらのポリエーテルは、製造条件としてアルカリ条件下で有機ハロゲン化合物等と反応させる工程をとるため、塩が副生し、その除去が必要となる。また、上記の反応でアルカリとして、たとえばアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物などのアルカリ金属化合物を使用した場合、このアルカリ分の除去も必要である。

【0004】これらの塩分またはアルカリ分に由来するイオン性成分の除去法が提案されている(たとえば特公昭61-29371)。

【0005】一方、硬化性組成物の接着性付与のため、加水分解性シリコン化合物を添加することが行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】加水分解性ケイ素基を有するポリエーテルの原料である末端に水酸基を有するポリオキシアルキレンは一般的に、触媒存在下に、開始剤にアルキレンオキシドを付加重合して製造されるが、近年、このアルキレンオキシドの重合触媒としてアルカリ金属化合物以外の金属化合物を使用することが工業的に可能になった。

【0007】この加水分解性ケイ素基を有するポリエーテルは、平均分子量が高く、分子量分布が狭いため、硬化性に優れる反面、加水分解性シリコン化合物を添加した場合、耐水性が悪化する傾向にあることがわかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、原料ポリオキシアルキレン製造時の金属触媒の分解物が残り、この特定不純物が、加水分解性ケイ素基を有するポリエーテルを用いて製造される硬化性組成物やその硬化体の物性に悪影響を及ぼすことを見出した。

【0009】本発明はすなわち下記の発明である。

【0010】下記の有機重合体(A)、その100重量部に対し式(4)で表される置換もしくは非置換の加水分解性シリコン化合物(E)の1種以上を1~20重量

部および硬化触媒(F)を0.1~10重量部含有してなる硬化性組成物。

【0011】 $R^1_n SiX^{1-n}$  (4)

式(4)中、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~30の有機基を示し、 $n$ は0~3の整数を示す。

【0012】(有機重合体)複合金属シアン化物錯体

(B)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)から誘導され、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体(A)。

【0013】 $-R-SiX_a R^{1-1-a}$  (1)

式(1)中、 $R$ は2価の有機基、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$ は水酸基または加水分解性基、 $a$ は1~3の整数である。

【0014】

【発明の実施の形態】有機重合体(A)は、複合金属シアン化物錯体(B)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)から誘導される。

【0015】複合金属シアン化物錯体(B)を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用するより $M_n/M_w$ が小さく、より高分子量で、より低粘度の水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)を得ることができる。

【0016】複合金属シアン化物錯体(B)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取扱からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0017】開始剤としては2~10個の活性水素を有する化合物が好ましく、ポリヒドロキシ化合物が好ましく、2~8個、特に2~4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュクロースおよびこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。これらは1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。また、アリールアルコールのような、不飽和基含有モノヒドロキシ化合物も使用できる。

【0018】本発明の有機重合体(A)は、イオン性不

純物の総量が50ppm以下である。特にイオン性不純物が、複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物および/またはアルカリ金属化合物を含むイオン性不純物である場合に本発明は適する。イオン性不純物が30ppm以下、さらには20ppm以下であることが好ましい。

【0019】これらの金属不純物量を低減することにより、有機重合体(A)および本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性がより改善される他、硬化触媒の作用を妨げないため優れた硬化性が得られる。

【0020】その低減方法としては、下記の(I)~(III)の方法が挙げられる。(I)の方法がイオン性不純物を有効に、かつ経済的に低減できるので特に好ましい。

【0021】(I)重合体に含有されるイオン性不純物を、重合体に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体より除去する方法。具体的にはイオン性不純物と反応して重合体に本質的に不溶な塩を形成しうる化合物、水および必要に応じてノニオン系界面活性剤を添加した後、脱水することにより塩を析出させ、次に該塩を除去する方法がある。塩を形成しうる化合物としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ピロリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウムなどが好ましい。析出させた塩は、濾過操作や吸着操作などにより除去できる。

【0022】(II)重合体に溶剤を添加した後、アニオン交換樹脂および/またはカチオン交換樹脂と接触させてイオン性不純物を除去する方法。

【0023】(III)pH緩衝剤および任意にアンモニアとキレート化剤で処理後、複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物を除去する方法、脂肪族アルコールとキレート化剤を添加後、複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物を除去する方法、酸化剤で処理後、複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物を除去する方法。

【0024】なお、本発明でいうイオン性不純物とは、複合金属シアン化物錯体(B)に起因する、亜鉛イオン、コバルトイオン、シアンイオン、塩素イオン等のカチオンおよびアニオン；有機重合体(A)を製造する工程で不純物として混入する、ナトリウムイオン、カリウムイオンのようなアルカリ金属イオン、ハロゲンイオン；有機重合体(A)を製造する工程でポリオキシアルキレンが酸化をうけて生成したカルボキシレートイオン；有機重合体(A)を製造する工程でエステル結合、カーボネート結合などを形成させるときに添加した触媒金属塩などのすべてのアニオン、カチオンを含む。

【0025】有機重合体(A)は水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)の水酸基における水素原子を、式(1)に置換したものが好ましい。

【0026】本発明に使用するポリオキシアルキレン重合体(C)の1分子当たりの水酸基の数は2~10個で

あることが好ましい。粘度、強度と伸び等の物性のバランスから2〜8個、特に2〜4個であることが特に好ましい。

【0027】好ましい重合体(C)はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、ポリオキシプロピレングリコールモノアリルエーテルなどの不飽和基末端ポリオキシアルキレンモノオールも使用できる。

【0028】ポリオキシアルキレン重合体(C)は水酸基価換算分子量が5000〜30000のものが好ましく、より好ましくは8000〜30000である。

【0029】本発明において、水酸基価換算分子量とは末端水酸基を含有するポリオキシアルキレン重合体

(C)を製造するとき使用した開始剤の官能基数と重合体のポリオキシアルキレンの水酸基当たりの分子量の積で計算した分子量をいう。

【0030】有機重合体(A)は式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



式(1)中、Rは2価の有機基、 $R^1$ は炭素数1〜20の置換または非置換の1価の炭化水素基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1〜3の整数である。

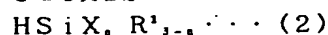
【0031】式(1)中のRは2価の有機基である。 $R^1$ は炭素数1〜20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0032】Xは水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例示できる。aは1〜3の整数であり、2または3が好ましい。

【0033】次に有機重合体(A)の製造方法について説明する。本発明における有機重合体(A)は、下記

(イ)〜(ニ)に述べるような方法により水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)の末端に加水分解性ケイ素基を導入できる。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化体が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0034】(イ)重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)と式(2)で表される水素化ケイ素化合物を反応させる方法。

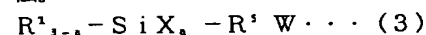


ただし、式(2)中 $R^1$ 、X、aは前記に同じである。

【0035】重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)を得る方法としては、重合体(C)の末端水酸基OHをOM(Mはアルカリ金属)とした後、塩化アリル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法あるいは不飽和基および水酸基と反応しうる官能基を有する化合物を重合体(C)と反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法がある。さらに、重合体(C)の製造においてアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有アルキレンオキシドを共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法や開始剤として末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を用いることによっても得られる。

【0036】(ロ)イソシアネート基と式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物と重合体(C)を反応させる方法。

【0037】(ハ)重合体(C)とトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(3)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



ただし、式(3)中 $R^1$ 、X、aは前記に同じ、 $R^2$ は2価の有機基、Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

【0038】(ニ)重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)の不飽和基と、Wがメルカプト基である式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0039】イオン性不純物の除去は上記(イ)〜(ニ)の各方法において各ケイ素化合物を反応させる前、等の適当な段階で行うことが好ましく、その総量を50ppm以下とする。下記(ホ)または(ヘ)の方法が好ましい。

【0040】(ホ)重合体(C)に含有されるイオン性不純物を、重合体(C)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体(C)より除去することにより重合体(C)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、重合体(C)に加水分解性ケイ素基を導入し、有機重合体(A)とする。

【0041】(ヘ)重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を、末端不飽和基導入物(D)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を末端不飽和基導入物(D)より除去することにより末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、末端不飽和基導入物(D)と式(2)で表される水素化ケイ素化合物と反応させ、有機重合体(A)とする。

【0042】本発明における有機重合体(A)の分子量は、原料である重合体(C)の水酸基価換算価分子量に基づいて算出される。該分子量は5000~30000が好ましい。5000より低いと硬化体が硬く、かつ伸びが低いものとなり、30000を超えると硬化体の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなり、実用性が低くなる。特に8000~30000が好ましい。

【0043】本発明において式(4)で表される置換もしくは非置換の加水分解性シリコン化合物(E)の1種以上を使用する。

【0044】 $R^1, SiX^1_n, \dots$  (4)

式(4)中、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~30の有機基を示し、 $n$ は0~3の整数を示す。

【0045】 $X^1$ としてはたとえば水酸基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの加水分解性基が挙げられる。

【0046】特に反応性、取扱が簡単であるという点から $X$ はアルコキシ基が好ましい。特に好ましくは、反応性が高いことから加水分解性基はメトキシ基またはエトキシ基が好ましく、これらの基が1つのケイ素原子に2個以上さらに好ましくは3個以上付いていることが好ましい。

【0047】 $n$ としては1または2、特に1が好ましい。すなわち、加水分解性シリコン化合物(E)としてはメトキシ基を3個有するシリコン化合物が特に好ましい。

【0048】 $R^1$ は水素原子または炭素数1~30の有機基である。有機基としてはアルキル基、アルケニル基等の炭化水素基であるか、あるいはアミノ基、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、カルボキシル基およびメルカプト基から選ばれる官能基で置換された炭化水素基であることが好ましい。特にアミノ基および/またはエポキシ基で置換された炭化水素基であることが好ましい。具体的には下記の化合物が挙げられる。

【0049】トリメトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、トリエトキシシラン等のハイドロシラン化合物。

【0050】メチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシ

シラン、トリフェニルメトキシシラン、等のアルキル基を有するシラン化合物。

【0051】ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等のビニルシラン化合物。

【0052】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン化合物。

【0053】 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -( $N$ -ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニロプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物。

【0054】 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン化合物。

【0055】 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類： $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $N$ - $\beta$ -( $N$ -カルボキシルメチルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン化合物。

【0056】また、 $R^1$ がアミノ基、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基およびメルカプト基から選ばれる官能基を含む有機基である式(4)で表される化合物と $R^1$ が該官能基と反応性の基を含む有機基である式

(4)で表される化合物の反応物である加水分解性シリコン化合物(E)の反応物も使用できる。

【0057】かかる反応物の例としてはアミノ基含有シラン化合物とエポキシシラン化合物との反応物、アミノ基含有シラン化合物と(メタ)アクリルシラン化合物との反応物、エポキシシラン化合物とメルカプトシラン化合物の反応物、メルカプトシラン化合物同士の反応物などが挙げられ、これらの反応物は当該シラン化合物を混合し室温~180℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0058】好ましい加水分解性シリコン化合物(E)の反応生成物はメチルトリメトキシシラン、メチルオルトシリケート、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシ



シラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランとγ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシランとの反応物、N-(β-アミノエチル)γ-アミノプロビルトリメトキシシランとγ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランとの反応物、N-(β-アミノエチル)γ-アミノプロビルトリメトキシシランとγ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランとの反応物などがある。

【0059】シリコン化合物(E)の使用量は下記の有機重合体(A)の100重量部に対し1~20重量部であり、1~10重量部が特に好ましい。

【0060】本発明の組成物は充填剤、補強剤、タレ止め剤、密着剤などを含有してもよい。充填剤の使用量は有機重合体(A)に対して0~1000重量%、特に50~250重量%が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0061】炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0062】顔料としては酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；タレ止め剤としては有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等；密着剤としてはアミノシラン、エポキシシラン等が挙げられる。

【0063】また、本発明において可塑剤が使用できる。公知の可塑剤が使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0064】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0065】本発明の室温硬化性組成物は、室温で湿分存在下で硬化し、特に弾性シーラント用、接着剤用とし

て使用できる。

【0066】

【実施例】

(ポリマーの合成) 分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を触媒として水酸基価10.0mg KOH/gのポリオキシプロピレントリオールを得た。このものをアルカリ存在下にて塩化アリルと反応させ末端水酸基をアリルオキシ基に変換し、金属イオン等の不純物を含むポリマーを得た。

【0067】(ポリマーの精製A) 金属イオン等の不純物を含むポリマー1kgに対し、末端10%にエチレンオキシドをブロック重合させた分子量10000のポリオキシプロピレン重合体5gと水50gおよび酸性ピロリン酸ナトリウム10gを加え、90℃で1時間攪拌した。続いて90℃、減圧下で水を留去した後、キョウワード600(合成マグネシアシリケート、協和化学製)を10g加え、90℃で1時間減圧脱水してからヘキサン2リットルを加えてポリマーを溶解し、濾紙を使用して不純物を濾過して除去した。その後ヘキサンを減圧下で留去して精製ポリマーA1を得た。

【0068】(ポリマーの精製I) 酸性ピロリン酸ナトリウム1gを加えたこと以外は、(ポリマーの精製A)と全く同様にして、精製ポリマーA2を得た。

【0069】(ポリマーの製造例1)(ポリマーの精製A)によって得られたポリマーA1に塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ0.17mmol/gの加水分解性ケイ素基を末端に有するポリマーP1を得た。このものに含まれるイオン性不純物の含有量を表1に示す。

【0070】(ポリマーの製造例2)(ポリマーの精製I)によって得られたポリマーA2に塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ0.16mmol/gの加水分解性ケイ素基を末端に有するポリマーP2を得た。このものに含まれるイオン性不純物の含有量を表1に示す。

【0071】(実施例および比較例) 有機重合体P1またはP2の100重量部に対し、膠質炭酸カルシウム75重量部、重質炭酸カルシウム75重量部、フタル酸ジオクチル50重量部、脂肪酸アミド3重量部、酸化チタン20重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.5重量部およびフェノール系酸化防止剤1重量部を添加し、プラネタリーミキサーを用いて混練し、100℃にて脱水したのち、40℃に冷却し、表に示すシラン化合物および錫化合物を添加し組成物を得た。

【0072】この組成物を縦2.5cm、横2.5cm、厚さ1.5cmの合板に縦1cm、横2.5cm、厚さ1mmに塗布し、20℃、65%湿度下にて2週間養生し、JIS K6852に準じた試験体を作製し、圧縮剪断試験を行った。

11

【0073】さらに同様の試験体を20℃の水中に1週間放置し、水から出して25℃、50%湿度下に24時間放置したものの圧縮剪断試験を行った。

【0074】なお、該圧縮剪断試験において、破壊状態の評価は、接着層の凝集破壊率が70%以上のものを○、70%未満20%以上のものを△、20%以下のものを×、とした。これらの結果を表2に示す。

【0075】実施例に示すとおり、低イオン性不純物の\*

12

\* P1と加水分解性シラン化合物の組合せにおいては、初期の接着性が高く、耐水試験後も接着性がかなり保たれているのに対し、比較例に示す、イオン性不純物を含有するP2を用いた同様の組合せからなる組成物は特に耐水試験後の接着性の低下が著しい。

【0076】

【表1】

	P 1	P 2
Znイオン量 (ppm)	2以下	9
Coイオン量 (ppm)	2以下	27
Naイオン量 (ppm)	3	49
Clイオン量 (ppm)	7	6

【0077】

※ ※【表2】

KBM1003	ビニルトリエトキシシラン
KBM 603	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
KBM 602	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
KBM 903	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
KBM 403	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
KBM 503	γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン
U-220	ビスアセチルアセトナート錫
#918	ジブチル錫オキシドとフタル酸ジオクチルの反応物

【0078】

30 【表3】

	実施例			
	1	2	3	4
有機重合体				
P 1	100	100	100	100
シラン化合物				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
錫化合物				
U220	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	10.1	11.2	7.4	10.3
変位量 (mm)	4.3	4.9	8.3	3.5
破壊状態	○	○	○	○
耐水後接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	8.3	10.6	6.4	7.6
変位量 (mm)	3.2	4.5	5.5	2.1
破壊状態	△	○	△	×

【0079】

【表4】

	実施例			
	5	6	7	8
有機重合体				
P1	100	100	100	100
シラン化合物				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
錐化合物				
#918	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	14.1	15.6	10.2	11.3
変位量(mm)	2.3	2.9	4.4	2.1
破壊状態	○	○	○	○
耐水後接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	9.4	13.6	7.4	6.6
変位量(mm)	1.9	2.5	2.7	1.3
破壊状態	△	○	×	×

【0080】

【表5】

	比較例			
	1	2	3	4
有機重合体				
P 2	100	100	100	100
加水分解性シラン				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
錫系化合物				
U220	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	7.3	10.2	9.4	7.9
変位量 (mm)	3.2	4.4	5.3	6.1
破壊状態	○	○	△	△
耐水後接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	1.3	4.6	1.4	1.6
変位量 (mm)	0.3	1.2	0.4	0.4
破壊状態	×	×	×	×

【0081】

【表6】

	比較例			
	5	6	7	8
有機重合体				
P 2	100	100	100	100
加水分解性シラン				
KBM1003	3	3	3	3
KBM603	4			
KBM602		3	3	
KBM903				3
KBM403		1		1
KBM503			1	
錳系化合物				
#918	1.5	1.5	1.5	1.5
物性				
初期接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	12.3	14.3	10.1	9.3
変位量 (mm)	2.7	2.8	3.9	3.0
破壊状態	○	○	△	○
耐水後接着性				
接着強度(kg/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.3	0.1	0.1
変位量 (mm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
破壊状態	×	×	×	×

【0082】

る。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は耐水性に優れ

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年3月13日(2001. 3. 13)

【公開番号】特開平9-194728  
 【公開日】平成9年7月29日(1997. 7. 29)  
 【年通号数】公開特許公報9-1948  
 【出願番号】特願平8-6165  
 【国際特許分類第7版】

C08L 83/04 LRY  
 71/02 LQC  
 83/12 LRU

【F I】

C08L 83/04 LRY  
 71/02 LQC  
 83/12 LRU

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月1日(1999. 11. 1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

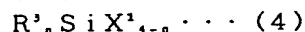
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

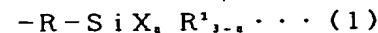
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の有機重合体(A)、その100重量部に対し式(4)で表される置換もしくは非置換の加水分解性シリコン化合物(E)の1種以上を1~20重量部および硬化触媒(F)を0.1~10重量部含有してなる硬化性組成物。



式(4)中、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~30の有機基を示し、 $n$ は0~3の整数を示す。

(有機重合体)複合金属シアン化物錯体(B)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(C)から誘導され、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体(A)。



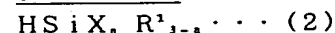
式(1)中、 $R$ は2価の有機基、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$ は水酸基または加水分解性基、 $a$ は1~3の整数である。

【請求項2】イオン性不純物が、(a)複合金属シアン化物錯体(B)に起因する金属化合物、および/または、(b)アルカリ金属化合物、を含むイオン性不純物である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】有機重合体(A)が、重合体(C)に含有

されるイオン性不純物を、重合体(C)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体(C)より除去することにより重合体(C)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、重合体(C)に加水分解性ケイ素基を導入して得られる有機重合体である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】有機重合体(A)が、重合体(C)の末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を、末端不飽和基導入物(D)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を末端不飽和基導入物(D)より除去することにより末端不飽和基導入物(D)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、末端不飽和基導入物(D)と式(2)で表される水素化ケイ素化合物と反応させることにより得られる有機重合体である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。



式(2)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$ は水酸基または加水分解性基、 $a$ は1~3の整数である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】加水分解によりシロキサン結合を形成し、高分子量化するまたは架橋化する加水分解性ケイ素基を有するポリエーテルとしては従来いくつかの例が知られている(たとえば、特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】 $X^1$  としてはたとえば水酸基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの加水分解性基が挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】特に反応性、取扱が簡単であるという点から $X^1$  はアルコキシ基が好ましい。特に好ましくは、反応性が高いことから加水分解性基はメトキシ基またはエトキシ基が好ましく、これらの基が1つのケイ素原子に2個以上さらに好ましくは3個以上付いていることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類： $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス（2-メト

キシエトキシ）シラン、 $N-\beta-$ （ $N$ -カルボキシルメチルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン化合物。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】削除

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。